

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—136245

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)10月23日

C 07 C 57/58

7457—4H

51/487

発明の数 1

// C 07 B 19/00

6742—4H

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮  $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢  
酸の光学分割法

⑯ 発 明 者 鈴木幸雄  
豊中市曾根東町2丁目10番2—  
241号

⑰ 特 願 昭54—43414

⑱ 出 願 人 住友化学工業株式会社

⑲ 出 願 昭54(1979)4月9日

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 発 明 者 林正博

㉑ 代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

宝塚市売布2丁目14番7号

## 明細書の浄書(内容に変更なし)

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

$\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸  
の光学分割法

## 2. 特許請求の範囲

- (1)  $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸を光学活性な $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -パラトリルエチルアミンまたは光学活性な $\alpha$ -フェニルエチルアミンを用いて光学分割する方法において、溶媒として疎水性有機溶媒および親水性有機溶媒および/または水とからなる混合溶媒中で光学活性な $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -パラトリルエチルアミンまたは光学活性な $\alpha$ -フェニルエチルアミンとを反応させ、一方の光学活性な $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸の塩を選択的に晶出させ、当該塩の結晶を母液から分離し、当該塩の結晶を疎水性有機溶媒および親水性有機溶媒および/または水とからなる混合溶媒中で精製し、またはせずに、しかるのち必要に応じ当該塩を

分解して光学活性な $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸を得ることを特徴とする $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸の光学分割法

- (2) 精製する工程を加えることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光学分割法
- (3) 溶媒が疎水性有機溶媒と親水性有機溶媒および水からなる混合溶媒である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光学分割法
- (4) 疎水性有機溶媒が芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素およびハロゲン化炭化水素より選ばれる1種または2種以上の溶媒である特許請求の範囲第1項、第2項または第8項に記載の光学分割法
- (5) 親水性有機溶媒が低級アルコールおよび低位の脂肪族ケトンより選ばれる1種または2種以上の溶媒である特許請求の範囲第1項、第2項または第8項に記載の光学分割法
- (6) 溶媒が疎水性有機溶媒として芳香族炭化水素および親水性有機溶媒として低級アルコー

ルおよび／または水とからなる混合溶媒である特許請求の範囲第1項、第2項、第8項、第4項または第5項に記載の光学分割法

(7) 光学活性な $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -パラトリルエチルアミンまたは光学活性な $\alpha$ -フェニルエチルアミンを $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸1モルに対し、0.5～1.0モル反応させる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項または第6項に記載の光学分割法

(8) 光学活性な $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -パラトリルエチルアミンを用いる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項または第7項に記載の光学分割法

(9)  $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸と光学活性な $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -パラトリルエチルアミンまたは光学活性な $\alpha$ -フェニルエチルアミンとを40～150℃の温度で反応させる特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項ま

( 3 )

関する。更に詳しくは疎水性有機溶媒および親水性有機溶媒および／または水とからなる混合溶媒中で光学活性な $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -パラトリルエチルアミン(以下PTEと略す)または光学活性な $\alpha$ -フェニルエチルアミン(以下PEAと略す)を用いるICPAの光学分割法に関する。

従来のピレスロイド系殺虫剤とは、大きく異なる構造を有する一群の $\alpha$ -置換フェニル酢酸エステル類が、各種の害虫に強い殺虫活性を有することは既に知られており(特開昭49-26425号、49-126826号公報)、なかんずく、ICPAのエステルは、その効力と経済性から特にすぐれている。

更にその構成成分である $\alpha$ -置換フェニル酢酸の光学分割によって得られる(+)体および(-)体カルボン酸のエステルの殺虫効力についても、(-)体カルボン酸のエステルがほとんど無効であるのに対して(+)体のエステルは(+)体の約2倍の殺虫効力を示すことが見出されている。

( 5 )

たは第8項に記載の光学分割法

(10)  $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸と光学活性な $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -パラトリルエチルアミンまたは光学活性な $\alpha$ -フェニルエチルアミンとを反応させたのち、該反応液を40～150℃の温度に加熱する特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項または第9項に記載の光学分割法

(11) 光学活性な $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸の光学活性な $\alpha$ -フェニル- $\beta$ -パラトリルエチルアミン塩または光学活性な $\alpha$ -フェニルエチルアミン塩を40～150℃の温度で精製する特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項または第10項に記載の光学分割法

### 8. 発明の詳細な説明

本発明は $\alpha$ -イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸(以下ICPAと略す)の分割方法に

( 4 )

これまで、ICPAの光学分割法としては光学活性なPTEまたは光学活性なPEAによる光学分割法が知られているが(特開昭50-25544号公報)、該方法は、①光学純度の高い純粋な(+)ICPAを得るには多量の溶媒と数回にわたる再結晶の操作が必要であること、②光学純度の低い(+)PTEを使用した場合、塩結晶の汚過性が極めて悪くなり、光学純度の高い(+)ICPAが得にくく、それゆえに光学純度の高い(+)ICPAを得るためには、光学純度の高い(+)PTEの使用が余儀なくされること、などの点で必ずしも満足のいくものではなかった。

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、ICPAを光学活性なPTEまたは光学活性なPEAを用いて光学分割する方法において、疎水性有機溶媒および親水性有機溶媒および／または水の混合溶媒を用いることにより、得られる(+)ICPAの光学純度が大幅に向上し、かつ溶媒の使用量も大幅に少なくできることを見出した。また、光学純度の低い(+)PTEを使用しても、

( 6 )

塩結晶の過渡性が悪くなることもなく、光学純度の高い(+)I C P Aが得られることを見出した。

また、本法の副次的な効果として、例えば特開昭50-5850号公報および特開昭58-25585号公報に記載の方法で、原料I C P Aの製造および精製を行なった場合、疎水性有機溶媒の溶液のまま、本発明方法による分割工程に接続できる利点がある。即ち、I C P Aの合成法としては例えば特開昭50-5850号公報記載の方法のように、 $\alpha$ -イソプロピル- $\beta$ -クロルフェニルアセトニトリルの加水分解による方法が知られており、更に特開昭53-25535号公報には該I C P Aを、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族または芳香族有機溶媒を用いて精製する方法が記載されている。

一方、これまでにI C P Aの光学分割の際の好ましい溶媒としては、含水アルコールが知られており(特開昭50-25544号公報)、上

(7)

n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等の低位の脂肪族ケトンが挙げられ、好ましくは疎水性有機溶媒として芳香族炭化水素および親水性有機溶媒として低級アルコールおよび/または水とからなる混合溶媒である。水の混合は必ずしも必要ではないが、水を混合した方が好ましい。

また、(+)P T Eまたは(-)P E Aの使用量は、(+)I C P A 1モルに対して、0.5~1.0モルの範囲、より好ましくは、0.6~0.8モルの範囲が望ましく、得られる(+)I C P Aの光学純度の点でP T Eの使用が、より好ましい。

反応時間は30分以上であれば特に制限はなく、また溶媒量は原料I C P Aに対し、1~10倍量(重量)が好ましく、また精製が必要な場合でも、精製は塩の1~10倍量(重量)の溶媒中で望ましくは実施される。

実際の光学分割にあたっては、例えば次のよ

(9)

記の製造方法および精製方法によって得られるI C P Aを光学分割するには、溶媒が異なるため、一度I C P Aを単離する必要があったが、本発明の方法によれば前記精製方法で用いたI C P Aの脂肪族または芳香族有機溶媒の溶液のまま光学分割に接続できる。

以上述べてきたように、本発明は種々の工業的な利点をもつだけでなく、光学純度の高い(+)I C P Aを効率よく得ることのできるI C P Aの光学分割法である。

本発明において用いられる疎水性有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

また、親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、

(8)

うに実施される。(+)I C P Aを前記混合溶媒中で(+)P T Eまたは(-)P E Aと反応させる。この時の温度は任意でよいが、より(+)I C P Aの光学純度を高めるために、反応時または反応後、40~150℃に加熱保温することが好ましい。もちろん、I C P Aと(+)P T Eまたは(-)P E Aの反応それ自体は、必ずしも前記混合溶媒で実施する必要はなく、この場合は反応後に前記混合溶媒中で処理すればよい。40~150℃での加熱保温時、塩は必ずしも完全に溶解している必要はない。この加熱保温処理後、好ましくは、冷却して得られる(+)I C P Aの塩の結晶を母液より分離する。この時当然ながら母液中に存在するI C P Aは(-)体であることは言うまでもない。分離する温度は、好ましくは0~60℃、更に好ましくは10~80℃である。次いで必要に応じ、前記塩結晶を疎水性有機溶媒および親水性溶媒および/または水とからなる混合溶媒中で更に精製を行なう。精製は好ましくは、40~150℃で前記混合溶媒中で加熱保

(10)

塩し、その後好ましくは0～60℃に冷却し、結晶を分離する。この加熱保温時においても、塩結晶は必ずしも完全に溶解する必要はない。

この精製操作においても、本発明になる前記混合溶媒を用いることにより、より少ない溶媒量で極めて高い光学純度の光学活性ICPAの塩が得られる。

なお、光学活性ICPAの塩はそのままICPAのエステル製造工程に接続することもできるが、好ましくは塩を塩酸、硫酸等の酸または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを用いる常法により光学活性なICPAまたはそのアルカリ塩としたのちに、ICPAのエステルに導くことが望ましい。

以下、実施例および参考例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明がこれらに限定されるものでないことは勿論のことである。

#### 実施例 1

(出)ICPA 21.27g をトルエン 21.27g、メチルアルコール 17.02g、水 4.25g の混  
(11)

例 1 と同様な方法で塩分解すると、(+)ICPA 9.84g を得る。

収 率 48.9% (対原料(出)ICPA)  
 $[\alpha]_D^{28} + 44.68^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, C=6)  
 光学純度 92.4%

#### 実施例 3

実施例 2 と同様な方法で得た(+)ICPA-(+)PTE塩 15.00g にトルエン 15.00g、エチルアルコール 12.00g、水 3.00g を加え攪拌する。次に76℃まで昇温し、同温度で3時間保温する。その後2時間をかけて20℃まで冷却し、結晶を濾取する。適当量の80%エチルアルコール水溶液で結晶を洗い、無色針状の(+)ICPA-(+)PTE塩 18.52g を得る。この塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解し、(+)ICPA 6.78g を得る。

収 率 90.1% (対仕込み塩)  
 $[\alpha]_D^{28} + 47.91^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, C=6)  
 光学純度 99.2%

(18)

合溶媒に攪拌溶解し、次に25℃で(+)PTE 13.78g を加え、70℃まで昇温して、同温度で2時間保温する。その後2時間をかけて20℃まで冷却し結晶を濾取する。次に適当量の80%メチルアルコール水溶液で結晶を洗うと、無色針状の(+)ICPA-(+)PTE塩 14.92g を得る。5%水酸化ナトリウム水溶液でこの塩を分解し、トルエンで(+)PTEを抽出後、水層を10%塩酸水溶液で酸析して(+)ICPA 7.49g を得る。

収 率 85.2% (対原料(出)ICPA)  
 $[\alpha]_D^{28} + 45.02^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, C=6)  
 光学純度 98.2%

#### 実施例 2

(出)ICPA 21.27g をベンゼン 21.27g、エチルアルコール 17.02g、水 4.25g の混合溶媒に攪拌溶解し、次に40℃で(+)PTE 16.90g を加え、67℃まで昇温する。以下実施例 1 と同様の操作を行ない、(+)ICPA-(+)PTE塩 18.61g を得る。この塩を実施  
(12)

#### 実施例 4

(出)ICPA 21.27g をトルエン 21.27g、メチルアルコール 17.02g、水 4.25g の混合溶媒に攪拌溶解し、次に25℃で(-)PEA 7.27g を加え、70℃まで昇温して、同温度で2時間保温する。その後2時間をかけて20℃まで冷却し結晶を濾取する。次に適当量の80%メチルアルコール水溶液で結晶を洗うと、無色針状の(+)ICPA-(-)PEA塩 15.12g を得る。更に同組成混合溶媒 30.24g 中で1回精製すると、(+)ICPA-(-)PEA塩 18.94g を得る。この塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解すると、(+)ICPA 8.88g を得る。

収 率 41.7% (対原料(出)ICPA)  
 $[\alpha]_D^{28} + 45.98^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, C=6)  
 光学純度 95.1%

#### 実施例 5

(出)ICPA 15.00g をトルエン 15.00g、エチルアルコール 6.00g、イソプロピルア

(14)

ルコール 6.00 g、水 3.00 g の混合溶媒に攪拌溶解し次に 45℃ で (+) P T E 9.69 g を加え、78℃ まで昇温する。以下実施例 1 と同様にして、無色針状の (+) I C P A - (+) P T E 塩 14.92 g を得る。次にこの塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解して、(+ ) I C P A 5.97 g を得る。

収 率 39.8% (対原料 (+) I C P A )  
 $[\alpha]_D^{28} + 45.89^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>、C=6)  
 光学純度 95.0%

## 実施例 6

(+) I C P A 21.27 g をトルエン 14.89 g、n-ヘプタン 6.38 g、メチルアルコール 17.02 g、水 4.25 g の混合溶媒に攪拌溶解し、次に 69℃ で (+) P T E 13.73 g を加え、同温度で 2 時間保温する。以下実施例 1 と同様にして無色針状の (+) I C P A - (+) P T E 塩 15.48 g を得る。次にこの塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解して、(+ ) I C P A 7.77 g を得る。

( 1 5 )

時間保温する。その後 2 時間をかけて 20℃ まで冷却し、結晶を濾取する。次に適当量のトルエンで結晶を洗うと、無色針状の (+) I C P A - (+) P T E 塩 17.72 g を得る。この塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解すると、(+ ) I C P A 8.89 g を得る。

収 率 41.8% (対原料 (+) I C P A )  
 $[\alpha]_D^{28} + 40.19^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>、C=6)  
 光学純度 83.2%

## 参考例 2

(+) I C P A 21.27 g を 80% メチルアルコール水溶液 267.15 g に攪拌溶解し、次に 25℃ で (+) P T E 21.13 g を加え、72℃ まで昇温して、同温度で 2 時間保温する。その後 2 時間をかけて 20℃ まで冷却し、結晶を濾取する。次に適当量の 80% メチルアルコール水溶液で結晶を洗うと、無色針状の (+) I C P A - (+) P T E 塩 15.22 g を得る。この塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解すると、(+ ) I C P A 7.64 g を得る。

( 1 7 )

収 率 86.5% (対原料 (+) I C P A )  
 $[\alpha]_D^{28} + 45.11^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>、C=6)  
 光学純度 93.4%

## 実施例 7

トルエン単独で光学分割した後述する参考例 1 と同様な方法で得た (+) I C P A - (+) P T E 塩 15.00 g にトルエン 15.00 g、メチルアルコール 12.00 g、水 3.00 g の混合溶媒を加え攪拌し、70℃ まで昇温する。以下実施例 3 と同様の操作をすると、無色針状の (+) I C P A - (+) P T E 塩 12.80 g を得る。この塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解すると、(+ ) I C P A 6.42 g を得る。

収 率 85.8% (対仕込み塩)  
 $[\alpha]_D^{28} + 47.91^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>、C=6)  
 光学純度 99.2%

## 参考例 1

(+) I C P A 21.27 g をトルエン 42.54 g に攪拌溶解し、次に 25℃ で (+) P T E 13.73 g を加え、110℃ まで昇温して、同温度で 2

( 1 6 )

収 率 85.9% (対原料 (+) I C P A )  
 $[\alpha]_D^{28} + 41.54^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>、C=6)  
 光学純度 86.0%

## 参考例 3

(+) I C P A 21.27 g を 80% エチルアルコール水溶液 599.81 g に攪拌溶解し、次に 25℃ で (-) P E A 12.12 g を加え、79℃ まで昇温する。以下参考例 2 と同様の操作をすると、無色針状の (+) I C P A - (-) P E A 塩 14.86 g を得る。この塩を実施例 1 と同様な方法で塩分解すると、(+ ) I C P A 9.15 g を得る。

収 率 43.0% (対原料 (+) I C P A )  
 $[\alpha]_D^{28} + 41.50^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>、C=6)  
 光学純度 85.9%

## 参考例 4

参考例 2 と同様な方法で得た (+) I C P A - (+) P T E 塩 15.00 g に 80% メチルアルコール水溶液 30.00 g を加え攪拌し、72℃ まで昇温して、同温度で 3 時間保温する。その後 2 時間をかけて 20℃ まで冷却し、結晶を濾

( 1 8 )

昭和54年8月25日

取する。次に適当量の80%メチルアルコール水溶液で結晶を洗うと、無色針状の(+)ICPA-(+)PE塩13.68gを得る。この塩を実施例1と同様な方法で塩分解すると、(+)ICPA 6.86gを得る。

収 率 91.2% (対仕込み塩)

$[\alpha]_D^{28} +44.05^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, C=6)

光学純度 91.2%

#### 参考例5

参考例3と同様な方法で得た(+)ICPA-(+)PE塩16.00gに80%エチルアルコール水溶液80.00gを加え攪拌し、79℃まで昇温する。以下参考例4と同様の操作をすると、無色針状の(+)ICPA-(+)PE塩13.88gを得る。この塩を実施例1と同様な方法で塩分解すると、(+)ICPA 8.84gを得る。

収 率 92.5% (対仕込み塩)

$[\alpha]_D^{28} +43.13^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, C=6)

光学純度 89.3%

(19完)

特許庁長官 熊谷 善二 殿

#### 1. 事件の表示

昭和54年 特許願第 48414 号

#### 2. 発明の名称

α-イソプロピル-p-クロルフェニル酢酸の光学分割法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土 方 武

#### 4. 代理人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁理士(6146) 木村 勝 成

TEL (06) 220-3404 東京連絡先(03) 278-7201

#### 5. 補正の対象

明細書全文

#### 6. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)



**DERWENT-ACC-NO:** 1980-87381C**DERWENT-WEEK:** 198049*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Optical resolution of alpha-isopropyl-p-chloro:phenylacetic acid by reacting with optically active alpha-phenyl-beta-p-tolyl:ethylamine or phenyl:ethylamine in hydrophilic hydrophobic organic solvent mixt.

**INVENTOR:** HAYASHI M; SUZUKI Y**PATENT-ASSIGNEE:** SUMITOMO CHEM CO LTD[SUMO]**PRIORITY-DATA:** 1979JP-043414 (April 9, 1979)**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 55136245 A	October 23, 1980	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 55136245A	N/A	1979JP-043414	April 9, 1979

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	C07C57/58 20060101
CIPS	C07B31/00 20060101
CIPS	C07B57/00 20060101
CIPS	C07C51/00 20060101
CIPS	C07C51/487 20060101
CIPS	C07C67/00 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 55136245 A**BASIC-ABSTRACT:**

Optical resolution of alpha-isopropyl-p-chlorophenylacetic acid (plus-or-minus ICPA) using optically active alpha-phenyl-beta-p-tolyl-ethylamine(PTE) or optically active alpha-phenylethylamine (PEA) comprises (i) reacting plus-or-minus ICPA with optically active PTE or optical active PEA in mixed solvent consisting of hydrophobic organic solvent, hydrophilic organic solvent and opt. water, to selectively ppt. salt of optically active ICPA; (ii) sepg. crystals from the mother liq.; (iii) purifying crystals in mixed solvent of organic hydrophobic solvent, and organic hydrophilic solvent and opt. water; and (iv) opt. decomposing salt to obtain optically active ICPA. Ester of ICPA is an insecticide. Ester of (-) ICPA has little effect but the ester of (+) ICPA has twice the effect of that of (plus-or-minus) ICPA. Optical purity of (+)ICPA is increased by use of the described solvent.



**TITLE-TERMS:** OPTICAL RESOLUTION ALPHA  
ISOPROPYL P CHLORO  
PHENYLACETIC ACID REACT  
ACTIVE PHENYL BETA TOLYL  
ETHYLAMINE HYDROPHILIC  
HYDROPHOBIC ORGANIC SOLVENT  
MIXTURE

**ADDL-INDEXING-TERMS:** INSECT

**DERWENT-CLASS:** C03

**CPI-CODES:** C10-C04C;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M2 \*01\*  
Fragmentation Code G100 H6 H602  
J1 J171 M280 M313 M314 M321 M333  
M334 M340 M342 M370 M391 M414  
M510 M520 M531 M540 M720 N180

Chemical Indexing M2 \*02\*  
Fragmentation Code G000 G001 G010  
G011 G012 G013 G014 G015 G016  
G017 G018 G019 G100 H6 H602 H641  
H642 H643 J011 J1 J171 M280 M313  
M314 M321 M333 M334 M340 M342  
M370 M391 M414 M510 M520 M531  
M540 M720 N180